

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-075741

(43)Date of publication of application : 25.03.1997

(51)Int.Cl.

B01J 29/068
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 21/16
B01J 29/072
F01N 3/10

(21)Application number : 07-232924

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.1995

(72)Inventor : SUGA KATSUO
KANEKO HIROAKI
ITO HIDETOSHI

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure high NO_x absorbing ability and high discharged NO_x removing ability by carrying at least one of Pd and Rh and multiple oxide of Mn-Ba on a fireproof inorg. carrier.

SOLUTION: A monolithic carrier made of a fireproof material, e.g. ceramic such as cordierite or a metal such as ferritic stainless steel is preferably used as the carrier of this catalyst. The amts. of Mn and Ba contained in this catalyst are about 1-100g each (expressed in terms of oxide). In the case of <1g, NO_x absorbing ability is not satisfactorily ensured. In the case of >100g, a favorable effect of increase is not produced. The noble metal content of this catalyst is not limited if NO_x absorbing ability and the performance of a ternary catalyst in a stoichiometric region are satisfactorily ensured but the content is preferably 0.1-10g per 1 liter catalyst adopted by an ordinary ternary catalyst. The noble metal is Pt-Rh, Pd-Rh or Pd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐火性無機担体上に、バラジウム、ロジウムから選ばれた少なくとも一種と、マンガンとバリウムとからなる複合酸化物とを含んでなることを特徴とする、酸素過剰雰囲気下の窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 該マンガンとバリウムとからなる複合酸化物を含む第1層と、第1層上にマンガンとバリウムとともに含まない第2層とを設けることを特徴とする、請求項1記載の酸素過剰雰囲気下の窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 エンジンの排気系に触媒を少なくとも2個設け、前段にCuを担持してなるゼオライトを含む触媒を配置し、後段に請求項1あるいは2記載の触媒を配置することを特徴とする、酸素過剰雰囲気下の窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、自動車（ガソリン、ディーゼル）、ボイラーなどの内燃機関から排出される排ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、および窒素酸化物（NO_x）を浄化する排ガス浄化用触媒システムに関するものであり、特に酸素過剰領域でのNO_x浄化方法に着目したものである。

【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇問題、地球温暖化問題から、低燃費自動車の要求が高まっており、ガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が注目されている。希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時、排ガス雰囲気は理論空燃状態に比べ酸素過剰雰囲気（リーン）となる。リーン域で通常の三元触媒を用いた場合、過剰な酸素の影響からNO_x浄化作用が不十分となるという問題があった。このため酸素が過剰となってもNO_xを浄化する触媒の開発が望まれていた。

【0003】従来からリーン域のNO_xを浄化する触媒は種々提案されており、その一つにPtにランタン等を担持した触媒（特開平5-168860号公報）に代表されるように、リーン域でNO_xを吸収し、ストイキ時にNO_xを放出させ浄化する触媒がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記に述べたリーン域でNO_xを吸収してストイキ時に浄化する触媒においては、例えば特開平5-168860号公報に見られるようなランタンをNO_x吸収材に用いる技術が開示されているが、この発明においてはNO_x吸収能力が不十分であるという問題があった。この問題点を解決する目的で例えば特開平5-261287号公報、特開平5-317652号公報、特開平6-31139号公報にあるようにアルカリ金属、アルカリ土類金属を用いる技術が提案されている。さらに特開平6-142458号公報、

6-262040号公報にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属と鉄属金属とを用いた技術が開示されている。ところがこのような技術においてもなおNO_x吸収能が不足したり、あるいは耐久後の性能が不足するという問題があった。

【0005】また吸収したNO_xはストイキ時に放出されるが、この放出NO_xの浄化能を向上させることも課題であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記問題点に鑑み鋭意研究した結果、以下に述べる新規の触媒システムを発明するに至った。

【0007】すなわち本発明は、耐火性無機担体上に、バラジウム、ロジウムから選ばれた少なくとも一種と、マンガンとバリウムとからなる複合酸化物とを含んでなる触媒、あるいはエンジンの排気系に触媒を少なくとも2個設け、前段にCuを担持してなるゼオライトを含む触媒を配置し、後段に上記触媒を配置した触媒、を提供することを特徴とする。

【0008】

【作用】本発明では、バラジウム、ロジウムから選ばれた少なくとも一種と、マンガンとバリウムとからなる複合酸化物を含むことを特徴とする。このような組成物を用いることで高いNO_x吸収能と放出NO_x浄化能を得ることが可能となっている。これは、該複合酸化物がNO_xを吸収する作用に優れること、バラジウムあるいはロジウムが、該複合酸化物から放出されるNO_xの浄化能に優れることによる。なおバリウムとマンガンの複合化効果は、複合化によりNO_x吸収効率が高まること、その作用が耐久後も保持されること、にある。

【0009】本発明では、マンガンとバリウムとからなる複合酸化物を含む第1層と、第1層上にマンガンとバリウムとともに含まない第2層とを設けることを特徴の一つとする。これはNO_xの吸収作用を第1層に、放出するNO_xを浄化する作用を第2層に分担させることで互いの作用を高めた効果による。NO_x吸収作用が向上するのは、第2層が第1層の吸収作用に適するガス組成に変換するためと考えられる。放出NO_x浄化作用が向上するのは、浄化を妨げるバリウムとマンガンを第1層から除いたためと考えられる。

【0010】本発明では、エンジンの排気系に触媒を少なくとも2個設け、前段にCuを担持してなるゼオライトを含む触媒を配置し、後段に請求項第1項あるいは第2項記載の触媒を配置することを特徴の一つとしている。これは排ガスが一旦Cu担持ゼオライト触媒に接することで後段のNO_x吸収触媒の吸収作用が高まるためと考えられる。その原因はまだ明らかでないが、例えばCuゼオライト触媒でNO_x吸収に必要なNO_xの酸化が速やかに進行しNO_x吸収材の働きを補助していること、あるいはCuゼオライト触媒がNO_x吸収に好都合

なHC、NO_x濃度に変換していること等が考えられる。

【0011】Cu担持ゼオライト触媒とNO_x吸収触媒の2つの触媒の排気系への設置方法としては、例えば1個の触媒コンバータ内に2つの触媒を装着して配置する方法や、2種触媒を別々のコンバータに入れて設置する方法がある。触媒の設置位置は特に限定されず、例えばマニホールド直下位置や床下位置があげられる。前段、後段それぞれ1個ずつの触媒で浄化性能が充分でない場合には、さらに前段、後段のいずれかあるいは両方を複

数個としたり、他種触媒を追加してもよい。

【0012】以下本発明で用いる触媒を詳しく説明する。

【0013】本発明で用いる触媒担体には、耐火性材料からなるモノリス担体が好ましく、例えばコーディライトなどのセラミックあるいはフェライト系ステンレスなどの金属製のものが用いられる。

【0014】触媒中に含まれるマンガン、バリウム量は、金属酸化物重量換算で、マンガンが1~100g、バリウムが1~100gの間であることが好ましい。この範囲以下だとNO_x吸収能が十分に得られず、またこの範囲以上加えても有為な増量効果は得られない。

【0015】触媒中の貴金属の含有量は、NO_x吸収能とストイキ時の三元触媒性能が十分に得られる限りいかなる量でも良いが、一般の三元触媒で用いられているように触媒1L当り0.1~10gであることが好ましい。貴金属種にはPtとRhの組合せ、PdとRhの組合せ、Pdのみ、といった形があげられる。貴金属担持基材には、貴金属の分散性を確保するために比表面積の高い耐熱性無機材料が適し、アルミナ、シリカアルミナ、ジルコニア等があげられる。中でも活性アルミナが好ましい。耐熱比表面積を高めるために希土類元素やジルコニウムなどを添加した活性アルミナを使用してもよい。貴金属担持基材の使用量は特に限定されないが、触媒1L当り50~300gであることが好ましい。

【0016】前段触媒にCu担持ゼオライト触媒を用いる場合、Cu担持ゼオライト触媒の含有量はNO_x浄化作用を示す量であれば特に限定されないが、触媒担体1L当り50~300gであることが好ましい。Cuはイオン交換によりゼオライトに担持されることが好ましい。活性、耐久性を向上させるための添加物、例えばCo、Ca、P、Ce、Nd等を添加してもよい。ゼオライトにはCuイオン交換後の活性が高くかつ耐熱性に優れるものが好ましく、例えばペンタシル型ゼオライト、Y型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト等が用いられる。

【0017】本発明の触媒へのバリウム、マンガンの添加方法としては、例えばアルミナ等の粉末を湿式にて粉碎した水溶性スラリーをモノリス担体にコートし、乾燥、焼成し、その後バリウム、マンガンの金属塩を含む水溶

液を含浸担持して得る方法がある。また、バリウム、マンガンの金属塩を含む水溶液を乾燥、焼成して得た酸化物粉末を予め作製し、この粉末とアルミナ等の粉末とを混合し、湿式にて粉碎した水溶性スラリーをモノリス担体にコートし、乾燥、焼成して得る方法がある。これらのいずれにおいても、バリウムとマンガンとは少なくとも一部がこれらの複合体として存在することとなる。

【0018】本発明の触媒へのPd、Rhの添加方法としては、例えば該アルミナに予め担持して添加する方法、あるいはバリウム、マンガンを含むコート層上に新たにPd、Rhを含む触媒層を担持する方法がある。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例および試験例により説明する。

【0020】実施例1. 活性アルミナ粉末に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、乾燥後400℃で1時間焼成して、Rh担持活性アルミナ粉末(粉末A)を得た。この粉末のRh濃度は2.0重量%であった。活性アルミナ粉末に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、乾燥後400℃で1時間焼成して、Pd担持活性アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末のPd濃度は2.0重量%であった。

【0021】粉末Aを106g、粉末Bを530g、活性アルミナ粉末を264g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.3L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成しコート層重量100g/L-担体を得た。

【0022】上記100g/L-担体に酢酸バリウムと酢酸マンガンの混合水溶液を含浸担持し、乾燥、焼成して触媒-1を得た。触媒-1に含有されるバリウムの量は、酸化物換算で40g/L、マンガンは酸化物換算で20g/Lであった。

【0023】比較例1. 酢酸バリウムを添加しないこと以外は実施例1と同様の方法で作成し、触媒-2を得た。

【0024】比較例2. 酢酸マンガンを添加しないこと以外は実施例1と同様の方法で作成し、触媒-3を得た。

【0025】比較例3. 酢酸バリウム、酢酸マンガンに加え酢酸セリウムを添加すること以外は実施例1と同様の方法で作成し、触媒-4を得た。

【0026】実施例2 酢酸バリウムの量を酸化物換算で10g/Lとする以外は実施例1と同様の方法で作成し、触媒-4を得た。

【0027】実施例3. 酢酸バリウムの量を酸化物換算で80g/Lとする以外は実施例1と同様の方法で作成し、触媒-5を得た。

【0028】実施例4. 酢酸マンガンの量を酸化物換算

で5 g/Lとする以外は実施例1と同様の方法で作成し、触媒-6を得た。

【0029】実施例5. 酢酸マンガン量を酸化物換算で50 g/Lとする以外は実施例1と同様の方法で作成し、触媒-7を得た。

【0030】実施例6. 酢酸バリウムと酢酸マンガンとの混合水溶液を120°Cで乾燥、400°Cで焼成し、バリウム-マンガン酸化物粉末(粉末C)を得た。この粉末に含まれるバリウムとマンガンの量は、酸化物換算でバリウムが2部に対しマンガンが1部の割合であった。

【0031】粉末Aを66 g、粉末Bを331 g、活性アルミナ粉末を165 g、粉末Cを338 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.3 L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成しコート層重量160 g/L-担体の触媒-8を得た。触媒-8に含まれるバリウム量は酸化物換算で40 g/L、マンガン量は酸化物換算で20 g/Lであった。

【0032】実施例7. 粉末Bを635 g、活性アルミナ粉末を265 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.3 L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成しコート層重量100 g/L-担体を得た。

【0033】上記100 g/L-担体に酢酸バリウムと酢酸マンガンの混合水溶液を含浸担持し、乾燥、焼成して触媒-9を得た。触媒-9に含有されるバリウムの量は、酸化物換算で40 g/L、マンガンは酸化物換算で20 g/Lであった。

【0034】実施例8

活性アルミナ粉末を900 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.3 L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成しコート層重量100 g/L-担体を得た。

【0035】上記100 g/L-担体に酢酸バリウムと酢酸マンガンの混合水溶液を含浸担持し、乾燥、焼成してコート層重量160 g/L-担体を得た。

【0036】粉末Aを106 g、粉末Bを530 g、活性アルミナ粉末を264 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記160 g/L-担体に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成しコート層重量260 g/L-担体の触媒-10を得た。この触媒に含有されるバリウムの量は、酸化物換算で40 g/L、マンガンは酸化

物換算で20 g/Lであった。

【0037】実施例9

粉末Aを53 g、粉末Bを266 g、活性アルミナ粉末を581 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.3 L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成しコート層重量100 g/L-担体を得た。

【0038】上記100 g/L-担体に酢酸バリウムと酢酸マンガンの混合水溶液を含浸担持し、乾燥、焼成してコート層重量160 g/L-担体を得た。

【0039】粉末Aを53 g、粉末Bを266 g、活性アルミナ粉末を581 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記160 g/L-担体に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成しコート層重量260 g/L-担体の触媒-11を得た。この触媒に含有されるバリウムの量は、酸化物換算で40 g/L、マンガンは酸化物換算で20 g/Lであった。

【0040】実施例10

活性アルミナ粉末を900 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.3 L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成しコート層重量100 g/L-担体を得た。

【0041】上記100 g/L-担体に酢酸バリウムと酢酸マンガンの混合水溶液を含浸担持し、乾燥、焼成してコート層重量160 g/L-担体を得た。

【0042】粉末Bを635 g、活性アルミナ粉末を265 g、水900 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液を上記160 g/L-担体に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて130°Cで乾燥した後、400°Cで1時間焼成しコート層重量260 g/L-担体の触媒-12を得た。この触媒に含有されるバリウムの量は、酸化物換算で40 g/L、マンガンは酸化物換算で20 g/Lであった。

【0043】実施例11. 0.2モル/Lの硝酸銅水溶液5.2 kgとゼオライト粉末2 kgとを混合し攪拌、濾過する作業を3回繰り返し、その後乾燥、焼成し、Cu担持ゼオライト粉末(粉末D)を得た。この粉末のCu濃度は5重量%であった。

【0044】粉末Dを810 g、シリカゾル(固形分20%)450 g、水540 gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーディライト質モノリス担体(1.3 L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除い

て130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量200g/L-担体を得た。

【0045】上記200g/L-担体を前段に、触媒-1を後段に配置し、触媒-13を得た。

【0046】実施例12. 触媒-1のかわりに触媒-8を用いる以外は実施例11と同様の方法で、触媒-14を得た。

【0047】実施例13. 触媒-1のかわりに触媒-9を用いる以外は実施例11と同様の方法で、触媒-15を得た。

【0048】実施例14. 触媒-1のかわりに触媒-10を用いる以外は実施例11と同様の方法で、触媒-16を得た。

【0049】実施例15. 触媒-1のかわりに触媒-11を用いる以外は実施例11と同様の方法で、触媒-17を得た。

＊

表 1. 評価方法

	初期転化率 %			耐久後転化率 %		
	H C	C O	N O x	H C	C O	N O x
実施例 1	91	100	75	92	97	62
比較例 1	90	99	55	91	97	50
比較例 2	93	100	58	95	99	50
比較例 3	90	100	50	95	98	49
実施例 2	93	100	70	96	99	60
実施例 3	88	100	78	93	97	65
実施例 4	90	100	70	95	99	61
実施例 5	92	100	73	93	98	63
実施例 6	91	100	70	93	98	64
実施例 7	93	100	68	89	95	59
実施例 8	93	100	82	90	96	70
実施例 9	94	100	83	96	99	69
実施例 10	89	99	80	94	98	63
実施例 11	95	100	80	97	99	72
実施例 12	96	99	84	97	98	74
実施例 13	90	100	80	95	99	89
実施例 14	89	100	85	96	99	75
実施例 15	90	100	85	95	97	75
実施例 16	92	100	83	95	99	68

【0054】

【表2】

＊【0050】実施例16. 触媒-1のかわりに触媒-12を用いる以外は実施例11と同様の方法で、触媒-18を得た。

【0051】試験例

耐久方法

排気量4400ccのエンジンの排気系に触媒を装着し、触媒入口温度600℃で50時間運転した。

【0052】評価方法

排気量2000ccのエンジンの排気系に触媒を装着し、A/F=14.6を30秒→A/F=22を30秒、の運転を繰り返した。触媒入口温度は350℃とした。この切り換え運転1サイクルのトータル転化率を求めた。

【0053】

【表1】

表 2. 触 媒 組 成

	金 属 g/L		酸化物 g/L		
	P d	R h	B a	M n	その他
実施例 1	1.2	0.2	4.0	2.0	—
比較例 1	1.2	0.2	—	2.0	—
比較例 2	1.2	0.2	4.0	—	—
比較例 3	1.2	0.2	4.0	2.0	Ce 1.0
実施例 2	1.2	0.2	1.0	2.0	—
実施例 3	1.2	0.2	8.0	2.0	—
実施例 4	1.2	0.2	4.0	5	—
実施例 5	1.2	0.2	4.0	5.0	—
実施例 6	1.2	0.2	4.0	2.0	—
実施例 7	1.4	—	4.0	2.0	—
実施例 8	1.2	0.2	4.0	2.0	—
実施例 9	1.2	0.2	4.0	2.0	—
実施例 10	1.4	—	4.0	2.0	—
実施例 11	1.4	—	4.0	2.0	—
実施例 12	1.2	0.2	4.0	2.0	—
実施例 13	1.4	—	4.0	2.0	—
実施例 14	1.2	0.2	4.0	2.0	—
実施例 15	1.2	0.2	4.0	2.0	—
実施例 16	1.4	—	4.0	2.0	—

【0055】

【発明の効果】複合酸化物を含む組成物を用いることで高いNO_x吸収能と放出NO_x浄化能を得ることが可能となる。また、複合酸化物を含む第1層と、第1層上にマンガンをバリウムとともに含まない第2層とを設けることにより、NO_xの吸収作用を第1層に、放出するNO_xを浄化する作用を第2層に分担させることで互いの*

*作用を高めた効果がある。さらにエンジンの排気系に触媒を少なくとも2個設け、前段にCuを担持してなるゼオライトを含む触媒を配置し、後段に請求項第1項あるいは第2項記載の触媒を配置することで、排ガスが一旦Cu担持ゼオライト触媒に接することで後段のNO_x吸収触媒の吸収作用が高まる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

F01N 3/10

識別記号

ZAB

片内整理番号

FI

B01D 53/36

技術表示箇所

102B

104A